

PAT-NO: JP401223785A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01223785 A

TITLE: MANUFACTURE OF COMPOSITE PIEZOELECTRIC MATERIAL

PUBN-DATE: September 6, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AYUSAWA, KAZUTOSHI

ARAI, TORU

SATO, TOYOSAKU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKI ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP63050356

APPL-DATE: March 3, 1988

INT-CL (IPC): H01L041/22

US-CL-CURRENT: 29/25.35

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To easily form a composite piezoelectric material having large anisotropy of piezoelectric characteristics by a method wherein a laminated body is made by winding a piezoelectric material and a composite material including bulking agent around a core which is dissipated when baked, and this body is baked.

**CONSTITUTION:** A piezoelectric material is PZT(lead titanate zirconate), for example, and a material 11 as a green sheet having specified thickness is obtained by a slurry for molding. A composite material 15 including filler 13 is separately prepared. Then the material 11 obtained as a green sheet and the composite material 15 are laminated. Under appropriate temperature the material 11 and the composite material 15 are applied with pressure by a roll so that they can be conformed with each other, and a laminated body 17 is obtained. Then the laminated body 17 is wound around a core 19 of a hollow cylinder made of organic synthetic resin, for example, until specified thickness is reached to obtain a product 21. The product 21 is baked under temperature of approx. 600 to 700&deg;C. This eliminates filler 13 and realizes a composite piezoelectric material 25 consisting of PZT and air in voids 23 formed.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-223785

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月6日

H 01 L 41/22

C-7342-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 複合圧電体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-50356

⑰ 出 願 昭63(1988)3月3日

⑱ 発 明 者 鮎 沢 一 年 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 荒 井 徹 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 佐 藤 豊 作 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号  
⑳ 代 理 人 弁理士 大 垣 孝

明 細 書

(従来の技術)

1. 発明の名称 複合圧電体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 圧電材料と、該圧電材料の誘電率とは異なる誘電率を有する物質との複合圧電体を製造するに当り、

圧電材料よりなる形成材に充填材を含ませて複合形成材を作製する工程と、

焼成により消失する芯体に、前記形成材と前記複合形成材とを積層して巻き取って成形体を構成した後、該成形体を焼成する工程と

を含むことを特徴とする複合圧電体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、例えば水中マイクロホンの送波器又は受波器等に用いて好適な複合圧電体の製造方法に関するもので、特に、圧電材料と、この圧電材料の誘電率とは異なる誘電率を有する物質とを含ませて成る複合圧電体の製造方法に関するものである。

従来より、音響センサの送受波器等の材料として種々の圧電材料が使用されているが、センサ感度の向上を図るため、圧電特性の異方性が大きい材料が望まれている。この大きな異方性を得る方法としては、有機材料(例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等)中に圧電磁器粉末を混合させる方法や、圧電磁器棒を所定間隔で配列させ、これら圧電磁器棒間に上述のような樹脂を充填させる方法があった。

また、他の方法としては、例えば、特公昭59-14910号公報に開示されているように、圧電材料のグリーンシートにスリットを予め形成し、このスリット付きのグリーンシートを積層させた後これを焼結させ、スリット部分に圧電体の誘電率とは異なる誘電率を有する物質例えば空気或いは有機物を充填させて複合化する技術があった。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述した圧電材料と樹脂とを複合化させて得た複合圧電体は、例えば水中マイ

クロフォンとして使用する場合のハイドロスタティック定数例えば体積感度 $g_h$ は大きいけれども、圧電材料と樹脂との密着性が弱く、しばしば剝離等が生じるという問題点があった。

また、特公昭59-14910号公報に開示されている方法の場合、機械的な技術を用いてスリットをグリーンシートに予め形成する必要があるため、複合圧電体の製造工数の増加や、製造時の取り扱いが難しい。これがため、実質的に、量産化、延いては製造コストの低減を図ることが難しいという問題があった。

この発明は上述した点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、感度の高い音響センサを構成することが出来るように、圧電特性の異方性が大きな複合圧電体を簡易に製造することが出来る方法を提供することにある。

#### (課題を解決するための手段)

この目的の達成を図るため、この発明の複合圧電体の製造方法によれば、圧電材料と、この圧電材料の誘電率とは異なる誘電率を有する物質との

圧電体の、複合形成材から成る層に相当する部分には空気から成る空孔が形成される。

これに対して、例えば上述の充填材として、成形体の焼成温度で消失しない無機物またはその他の材料を用いた場合には、複合圧電体の、複合形成材から成る部分には充填材が残存することと成る。

#### (実施例)

以下、図面を参照してこの発明の実施例につき説明する。尚、説明に用いる各図は、この発明を理解出来る程度に概略的に示してあるにすぎず、従って、各構成成分の形状、寸法、配置関係はもとより、数値例は以下説明する実施例に限定されるものではない。また、各図において同様な構成成分については、同一の符号を付して示してある。

尚、この発明の方法を適用出来る複合圧電体は種々のものが考えられるが、この実施例では、圧電材料をPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)とし、このPZTの誘電率とは異なる誘電率を有す

複合圧電体を製造するに当り、

圧電材料よりなる形成材に充填材を含ませて複合形成材を作製する工程と、

焼成により消失する芯体に、前述した形成材と上述の複合形成材とを積層して巻き取って成形体を構成した後、この成形体を焼成する工程とを含むことを特徴としている。

また、この発明の方法の実施に当っては、上述した充填材を有機物または無機物として行なうのが好適である。

#### (作用)

上述したこの発明の構成によれば、例えば有機物または無機物から成る充填材を圧電材料から成る形成材に含ませた複合形成材と、上述の形成材とを積層状態として芯体に巻き取り、成形体を得る。この際、成形体の焼成温度で消失する材料により芯体を構成しておく。

従って、例えば、成形体の焼成温度で消失する有機物またはその他の材料により充填材を構成する場合、上述の成形体を焼成して得られる複合

る物質が成形体の焼成温度で消失する場合と、残存する場合とに分けて特定の条件を例示して説明する。また、これら充填材を構成する材料により、得られる複合圧電体の構成は異なったものと成るが、製造工程としては共通に扱うことができる。これがため、以下の説明においては、重複説明を回避する目的で、焼成後における充填材の消失と残存とを包括的に表現して示すこととする。

まず、圧電材料としたPZTの形成材の一例として、PZTよりなるグリーンシートを用いた場合の作製工程につき説明する。

始めに、化学的にそれぞれ高純度な、 $PbO$ (一酸化鉛)、 $TiO_2$ (二酸化チタン)及び $ZrO_2$ (二酸化ジルコニウム)を、 $Pb(Zr-Ti)O_3$ の組成比に合わせて、各々、所定量秤量する。然る後、従来周知のセラミックス工程に従い、ポットミルを用いて、これらの混合粉を純水と共に約20時間に亘って混合する。

続いて、上述した混合物を脱水乾燥し、約900

～1000℃の温度で約2時間に亘って仮焼することにより、仮焼物を得る。この後、再びポットミルを用い、上述の仮焼物に純水を加えて粉碎し、脱水乾燥してPZTの仮焼粉を得る。

次に、上述の仮焼粉100(g)に対して、純水20(g)及び解膠剤(第一工業薬品特製、『セラモ D-134』(商品名))2.5(g)を添加する。然る後、ポットミルを用いて、これら混合物を約4～5時間に亘って混合する。

続いて、上述の混合物に対して、バインダ(第一工業薬品特製、『セラモ TB-13』(商品名))40(g)、可塑剤(第一工業薬品特製、『セラモ P-17』(商品名))5(g)、消泡剤(第一工業薬品特製、『アンチフロス F-102』(商品名))0.2(g)を加え、ボールミル中で約20時間に亘ってさらに混合を行ない、PZTから成る形成材用スラリーが得られる。

また、これとは別に、前述したPZTの仮焼粉100(g)に対して、純水30(g)、前述の解膠剤4(g)、前述のバインダ60(g)、前述の可塑

剤10(g)、前述の消泡剤0.4(g)及び有機物から成る充填材の一例としてポリエチレン粒子(粒径100～500(μm))30(g)を用いて、同様な工程を経て、PZTから成る複合形成材用スラリーを調製した。尚、前述したように、この工程において、充填材は他の材料であっても同様な手順で行なうことができる。

以下、図面を参照して、この発明の製造方法に係る実施例につき詳細に説明する。

第1図(A)～(E)は、この発明の実施例を説明するため、各工程毎に斜視的に示す概略的な説明図である。また、これら図中、説明の理解を容易とするため、構成成分の一部分を切り欠いて示しており、断面を示すハッチングは省略する。

まず、前述の手順を経て得られた形成材用スラリーにより、周知のドクターブレード装置を用いて、例えば0.2～0.3(mm)程度の所定の厚さを有するグリーンシートとしての形成材11を得る(第1図(A))。

また、これとは別に、複合形成材用スラリーに  
である。

このようにして巻き取られた円筒状の成形体21を構成する各層(形成材11または複合形成材15に相当する部分)は、芯体19の半径方向に亘って交互に配設された状態となっている。

尚、上述した工程のうち、例えば第1図(C)を参照して説明した積層体17の作製、及び第1図(D)を参照して説明した成形体21の作製においては、製品としての複合圧電体の、前述した形成材11と複合形成材15との間に相当する部分に発生する剥離や亀裂等を考慮する必要を生じる場合がある。このような場合、例えば積層体17の作製時には、前述したように、ローラを用いて加圧する場合を例示して説明したが、形成材11と複合形成材15との間に、前述したバインダ等を塗布して行なうのも好適である。また、成形体21の作製時には、前述したバインダ等の塗布のほか、積層体17に張力をかけながら巻き取ったり、所定の好適形状を有する型を用いて加圧しても良い。

より、同様にして、充填材13を含ませた複合形成材15が得られる(第1図(B))。

次いで、グリーンシートとして得られた形成材11及び複合形成材15を重ね合わせる。然る後、これら形成材11と複合形成材15とが適度に馴染むように、任意好適な温度下、ロールにより加圧して積層体17とし、第1図(C)に示す状態を得る。

続いて、例えば有機合成樹脂から成り、円筒状(中空)の芯体19を用意し、当該芯体19に対して、設計に応じた所定の厚さと成るまで、上述の積層体17を巻き取り、第1図(D)に示す状態の成形体21を得る。

上述した芯体19としては、断面形状が円でなくとも柱状または筒状の四角形、その他の設計に応じた任意の形状とすることが出来る。また、この芯体19の材料としては上述の有機合成樹脂に限定されるものではなく、後工程の焼成時に、何等かの形態で消失してしまうような材料、ロウ或いはその他の任意好適な材料を用いるのも好適

次に、上述した成形体21を、例えば送受信器の使用周波数等によって決められた長さとなるようにカッタ等の適当な方法で切断して長さを調整する。

続いて、上述した成形体21を、約600～700℃の範囲程度の温度で数時間に亘って焼成する。この間、グリーンシートの調製時に加えたバインダ等、芯体19或いは、この実施例における充填材13としてのポリエチレン粒子が消失する。この実施例では、充填材13が焼成により消失する材料を用いているため、第1図(E)に示すように、空孔23が形成された、PZTと空気との複合圧電体25が得られる。

この場合、複合圧電体25において、PZTと空孔との比は複合形成材用スラリーの調製時に充填材13の添加量を制御することにより異方性を調節することができ、さらに積層体17を構成するに当って、形成材11と複合形成材15との相対的な厚さを調節することによっても、複合圧電体の異方性を容易に制御することが出来る。

から構成され、任意好適な形状を有する充填材としても、この発明を適用し、強度的に優れた複合圧電体を簡単かつ容易に製造し得る。

これら材料、形状、寸法、配置関係、数値的条件またはその他の条件は、この発明の目的の範囲内で、設計に応じ、任意好適な変更及び変形を行ない得ること明らかである。

#### (発明の効果)

上述した説明からも明らかなように、この発明の複合圧電体の製造方法によれば、有機物または無機物から成る充填材を圧電材料から成る形成材に含ませた複合形成材と、上述の形成材とを積層状態として芯体に巻き取り、成形体を得る。

従って、芯材として、成形体の焼成温度で消失する材料または当該焼成温度で残存する材料を、設計に応じて任意好適に選択することにより、用途に応じた複合圧電体を簡単かつ容易に得ることができる。

さらに、充填材の大きさ若しくは形状、及び充填材を含ませる密度、方向等を種々変更する

尚、上述した実施例では、ドクターブレード法によりグリーンシートを形成する場合につき説明したがこれを他の任意好適な技術により形成しても良い。

以上、この発明の実施例につき説明したが、この発明の方法は、上述の実施例にのみ限定されるものではない。

例えば、上述の実施例では圧電材料をPZTとした例で説明したが、この圧電材料は他の好適なものに変更しても、この発明の製造方法を適用できること明らかである。

また、中空の充填材として、粒状のポリエチレンを用いた場合につき説明したが、ポリエチレン以外の材料からなり、焼成時に、実質的に消失する他の充填材であっても良く、形状も、粒状に限定されるものではない。

さらに、既に説明したように、この発明は、焼成時に消失を伴う充填材のみに限定して効果が得られるものではない。係る材料として、例えば炭化珪素、ジルコニア、アルミナ等の無機物

ことによって、圧電特性の異方性を容易に調節することが出来るという効果も得られる。

これがため、感度の高い音響センサを構成することが出来るような、圧電特性の異方性が大きな複合圧電体を簡易に製造することが出来る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(A)～(E)は、この発明の複合圧電体の製造方法を示す概略的工程図である。

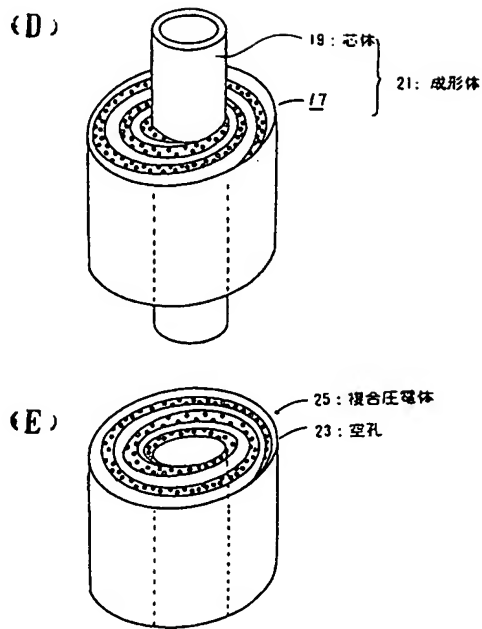
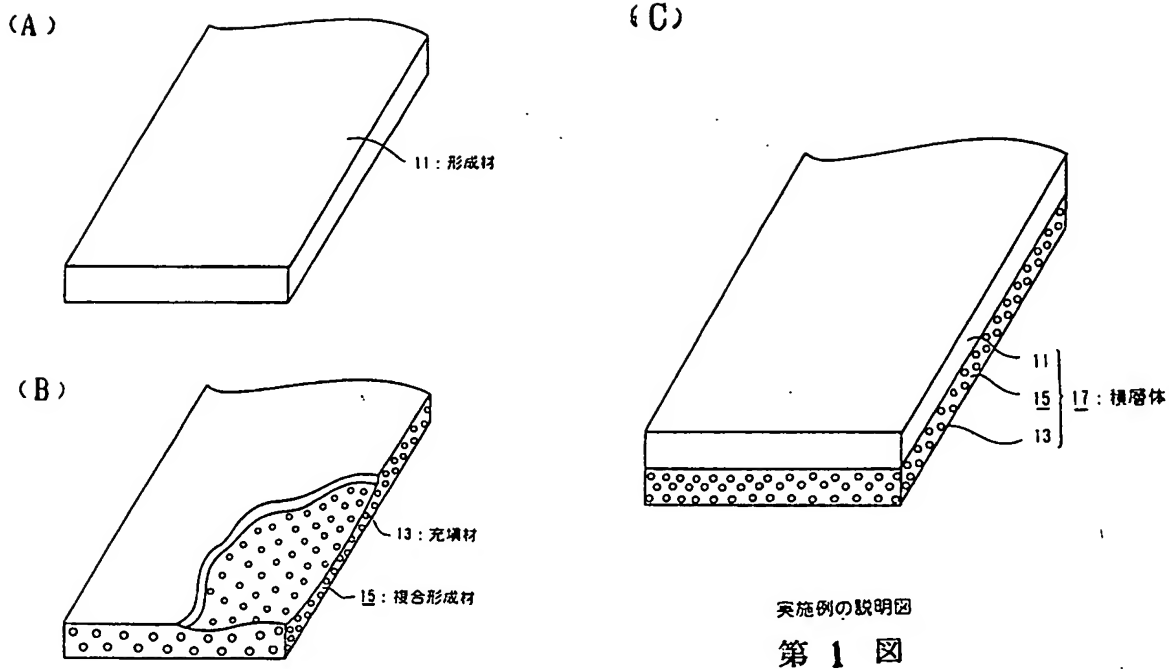
11……形成材、13……充填材、15……複合形成材  
17……積層体、19……芯体、21……成形体  
23……空孔、25……複合圧電体。

特許出願人 沖電気工業株式会社

代理人 弁理士

大垣 孝





実施例の説明図  
第 1 図